

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 274 721
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87118922.1

(51) Int. Cl. 4: C08F 8/32, C09D 3/727

(22) Anmeldetag: 21.12.87

(30) Priorität: 24.12.86 DE 3644373

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.88 Patentblatt 88/29

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Brindöpke, Gerhard, Dr.
Loreleistrasse 18
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
Erfinder: Hönel, Michael, Dr.
Wallstrasse 24
D-6500 Mainz(DE)

(54) Aminogruppenhaltige Polymerisate, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte aus Verbindungen (A), die in statistischer Verteilung 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragende Struktureinheiten enthalten und Verbindungen (B), die mindestens eine primäre aliphatische oder cycloaliphatische Aminogruppe und zusätzlich mindestens eine weitere basische Aminogruppe enthalten.

Diese Umsetzungsprodukte eignen sich, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Härtern, insbesondere als Bindemittel für Lacke, vor allem Elektrotacklacke.

EP 0 274 721 A2

Aminogruppenhaltige Polymerisate, ihre Herstellung und ihre Verwendung

Härtbare Polymerisate mit Aminogruppen sind bekannt. Sie können beispielsweise durch Copolymerisation von Aminoalkylestern ungesättigter Carbonsäuren erhalten werden (J. Coat. Techn. 54, (1982) S 33 bis 41)). Die Aminoalkylester sind jedoch nicht leicht zugänglich und sind im Falle der Produkte mit primären und sekundären Aminogruppen wenig lagerstabil. Erhältlich sind daher nur aminoalkylester, die tertiäre Aminogruppen besitzen.

Aminogruppenhaltige Copolymerisate lassen sich auch durch Umsetzung von epoxidgruppenhaltigen Copolymerisaten mit primären oder sekundären Aminen (vergl. die vorstehend genannte Literaturstelle sowie DE-Offenlegungsschrift 3436346) herstellen. Dieses Verfahren ist jedoch wenig selektiv und liefert ein Gemisch von unterschiedlich alkylierten Produkten.

Für eine selektive Umsetzung ist es erforderlich, daß mit einem Überschuß an Amin gearbeitet wird, das nach beendeter Reaktion destillativ entfernt werden muß. Produkte mit nur sekundären Aminogruppen sind aber durch diese Verfahrensweise nicht herstellbar.

Polymerisate mit definierten primären Aminogruppen lassen sich durch Hydrolyse von isocyanathaltigen Copolymerisaten herstellen (DE-Offenlegungsschrift 3229047). Dieses Verfahren besitzt den prinzipiellen Nachteil, daß ein Teil des aufgebauten Polymerisates durch die Hydrolysereaktion wieder abgebaut wird.

Technisch interessant und wertvoll sind solche Polymerisate, die keine tertiären Aminogruppen enthalten, da diese Gruppen nach einer lacküblichen Härtingsreaktion unverändert im Lackfilm verbleiben und aufgrund ihrer Basizität den Abbau des Lackes speziell unter Witterungs- oder Säureeinflüssen beschleunigen.

In der SU-Patentschrift 413 824, in den DE-Offenlegungsschriften 36 17 705 und 36 24 454 sowie in der JP-Offenlegungsschrift 72/202-318 werden Umsetzungen von cyclischen Carbonaten mit primären aliphatischen Aminen unter Bildung von nichtbasischen Urethanen beschrieben. Die verwendeten cyclischen Carbonate sind aber in der Regel nur bifunktionell und leiten sich von Glycidylethern ab, die Phenol- oder Glykoether als Grundstrukturen enthalten und die nur ungenügende Beständigkeiten gegenüber Witterungseinflüssen aufweisen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Copolymerisate mit Aminogruppen bereitzustellen, die definierte Mengen an primären und/oder sekundären und/oder tertiären Aminogruppen enthalten, ohne daß die Einführung dieser Aminogruppen eine Hydrolysereaktion erfordert, und die gehärtete Lackfilme mit ausreichender Beständigkeit insbesondere gegenüber Witterungseinflüssen und Säureeinwirkung ermöglichen.

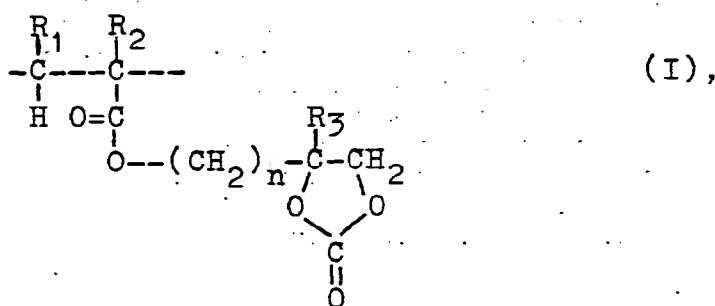
Die vorliegende Erfindung betrifft daher nichtvernetzte Umsetzungsprodukte aus Verbindungen (A), die in statistischer Verteilung 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragende Struktureinheiten (a) enthalten und

Verbindungen (B), die mindestens eine primäre aliphatische oder cycloaliphatische Aminogruppe und zusätzlich mindestens eine weitere basische Aminogruppe enthalten.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung dieser Umsetzungsprodukte als Bestandteil insbesondere von Lacken, vor allem Elektrottauchlacken.

Der Begriff "nichtvernetzt" soll hier bedeuten, daß die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte in mindestens einem organischen Lösungsmittel klarlöslich sind.

Bei den 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen enthaltenden Struktureinheiten (a) der Verbindung (A) handelt es sich bevorzugt um solche der allgemeinen Formel (I)



in der n für eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1, und R₁ für H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise

1 bis 6 C-Atomen, oder COOR* (R* = Alkyl wie vorstehend) stehen, R₂ unabhängig davon H oder Alkyl wie vorstehend bedeutet und R₃ H, Methyl oder Ethyl darstellt. Typische Vertreter hierfür sind (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methacrylat, (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat, (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methylitaconat, (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmaleat.

Die Menge der Struktureinheiten (a) beträgt im allgemeinen 1 bis 99, vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-% und insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Verbindung (A). Diese Struktureinheiten sind statistisch über die Molekülkette verteilt, wobei der Begriff "statistisch" auch eine Blockverteilung einschließen soll.

Daneben enthält die Verbindung (A) noch weitere Struktureinheiten (b) in Mengen von insgesamt 99 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 20 Gew.-% und insbesondere 92 bis 40 Gew.-% (bezogen auf (A)), die sich ableiten von mindestens einem der nachstehenden Monomeren:

(b₁) Olefine, wie Äthylen, Propylen;

(b₂) vinyларомatische Kohlenwasserstoffe, wie vorzugsweise Styrol oder substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol und p-Methylstyrol;

(b₃) hydroxylgruppenhaltige oder glycidylgruppenhaltige Ester mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkoholrest einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, wie der Acryl- und Methacrylsäure (=Methacrylsäure), Fumar-, Malein- oder Itaconsäure, wobei (Meth)acrylsäure bevorzugt ist. Beispiele hierfür sind Ester dieser Säuren mit Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 Trimethylolpropan, Glycerin undgl.; weiterhin Umsetzungsprodukte dieser Säuren mit endständigen Epoxiden, wie z.B. Hexenoxid oder Dodeceno-
 20 xid sowie Umsetzungsprodukte dieser Säuren mit Glycidylestern, vorzugsweise von in α -Stellung verzweigten, gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 8 - 14 C-Atomen, wie z.B. Cardura E 10 (Glycidylester der "Versätsäure"). Sofern entsprechende Ester von ungesättigten Dicarbonsäuren verwendet werden, sollen diese nur eine C=C-Doppelbindung enthalten. Besonders bevorzugt sind Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl(meth)acrylat. Besonders elastische Eigenschaften sind beim Einsatz eines Reaktions-
 25 produktes von Hydroxyalkyl-(meth)acrylat mit ϵ -Caprolacton zu erhalten.

(b₄) Ester, Amide oder Nitrile von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren. Die Ester sind dabei bevorzugt. Als Säuren kommen die gleichen wie vorstehend unter (b₃) genannt in Frage. Die Alkoholkomponente in den Estern enthält im allgemeinen 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 13 C-Atome. Beispiele hierfür sind: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl-Lauryl- oder Stearylester der (Meth)acrylsäure. Als Alkoholkomponente
 30 sind auch Fettalkohole, Cycloalkohole, Monalkylether von Äthylen- oder Propylenglykolen sowie Versatalkohol geeignet.

Daneben sind auch substituierte und unsubstituierte Amide dieser Säuren geeignet. Substituierte Amide können sein: Mono- und Dialkylamide mit 1 - 10 C-Atomen im Alkylrest, veretherte und unveretherte Hydroxyalkylamide mit 1 - 6 C-Atomen im Alkyl- und im Etherrest, Mono- und Dialkylaminoalkylamide mit 1 -
 35 6 C-Atomen im Alkylrest. Konkret genannt seien hier: (Meth)acrylsäureamid, N-Methylol(meth)acrylamid sowie entsprechende Ether wie N-Methylol(meth)acrylamidmethyl- oder -butylether, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl(meth)acrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylamid.

Als Nitril ist beispielsweise (Meth)acrylnitril zu nennen;

(b₅) ungesättigte Ester einer vorzugsweise in α -Stellung verzweigten aliphatischen, gesättigten Monocarbonsäure, beispielsweise Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylolinolat. Vorzugsweise handelt es sich hierbei jedoch um Vinylester von in
 40 α -Stellung verzweigten Carbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen, insbesondere α -Monoalkan- oder α -Dialkanmonocarbonsäuren wie die sogenannten "Versätsäuren" (Vinylversat);

(b₆) Vinylverbindungen (andere als Vinylester), wie Vinylether, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Alkylvinylether mit Alkylresten mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; N-Vinylpyrrolidon;

Wenn das Aminogruppen enthaltende Acrylatharz als alleiniges, selbstvernetzendes Bindemittel verwendet werden soll, können auch gleich Monomere zur Herstellung der Verbindung (A) eingesetzt werden, die verkappte Isocyanatgruppen (b₇) enthalten. Als copolymerisierbare Monomer mit verkappten Isocyanatgruppen sind zum Beispiel Vinylurethane zu nennen, die durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit üblichen
 50 Verkappungsmitteln entstehen. Als Beispiele seien hier genannt: N-Vinylcarbaminsäure-tert-butylester, N-Vinylcarbaminsäure-cyclohexylester, N-Vinylcarbaminsäure- ϵ -Caprolactam-Addukt. Solche Monomere können aber auch durch Umsetzung von halbverkappten Polyisocyanaten mit hydroxylgruppenhaltigen Estern von ungesättigten Carbonsäuren erhalten werden. Derartige hydroxylgruppenhaltige Ester sind beispielsweise solche gemäß (b₃) oben. Die halbverkappten Polyisocyanate sind Umsetzungsprodukte der
 55 bekannten Polyisocyanate, wie Toluyl-, Isophorondiisocyanat etc. oder entsprechender Präpolymerer, mit geeigneten Verkappungsmitteln, wobei nur eine der Isocyanatgruppen nicht umgesetzt wird. Das copolymerisierbare Monomere wird dann in einem zweiten Schritt durch Umsatz der freien Isocyanatgruppe mit dem hydroxylgruppenhaltigen Ester der ungesättigten Säure erhalten. Auch die umgekehrte Verfahrensweise ist

möglich. die Umsetzung mit den halbverkappten Isocyanaten kann aber auch erst nach der Polymerisation erfolgen.

Als Verkappungsmittel eignen sich aliphatische, cycloaliphatische oder alkylaromatische (einwertige) Alkohole z.B. niedere aliphatische Alkohole wie Methyl-, Ethyl-, die verschiedenen Propyl-, Butyl- und Hexylalkohole, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decylalkohole und ähnliche, ferner ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohole, cycloaliphatische Alkohole wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, alkylaromatische Alkohole wie Benzylalkohol, Methyl- sowie p-Methoxy- und p-Nitrobenzylalkohol und Monoether von Glykolen wie Ethylen-glykolmonoethylether, -monobutylether und ähnliche. Weitere Verkappungsmittel sind Ketoxime wie z. B. Methylethylketonoxim, Acetonoxim, sowie längerketige Oxime mit vorzugsweise bis zu 10 C-Atomen, wie Methyl-n-amyketoxim und dibutylketoxim, weiterhin Cyclohexanonoxim, Phenole, CH-acide Verbindungen wie Malonsäurealkylester, Acetylaceton, Acetessigester sowie Cyanessigester mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in der Estergruppe, NH-acide Verbindungen wie Caprolactam, Imidazoline, Triazole, Hydroxamsäureester, Aminoalkohole wie Diethylethanolamin. Auch Gemische dieser Verkappungsmittel sind möglich.

Bezüglich der obigen Monomeren (b₁) bis (b₆) bzw. (b₇) können jeweils auch Gemische innerhalb der einzelnen Gruppen eingesetzt werden.

Bei den Verbindungen (A) handelt es sich um Polymere, deren Molekulargewicht \bar{M}_w (Gewichtsmittel, bestimmt mit der Gelchromatographie, Polystyrolstandard) im allgemeinen zwischen 1000 und 50000, vorzugsweise zwischen 3000 und 30000 liegt.

Typische Vertreter der Verbindungen (A) sind solche, die folgende Struktureinheiten enthalten:

2-(Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat/Styrol;
 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;
 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat/Styrol;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmaleat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylacrylat/1,4-Butandiolmonoacrylat/2-Ethylhexylacrylat/Styrol;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat/Methylmethacrylat/Styrol;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat/Methacrylsäurelaurylester/2-Ethoxyethylmethacrylat/Styrol;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat/Umsetzungsprodukt Cadura E 10 mit Acrylsäure/Styrol/Methylmethacrylat/Hydroxy-ethylmethacrylat;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat/2-Methoxyethyl-acrylat/2-Hydroxypropylacrylat/n-Butylmethacrylat/Styrol;
 (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat/n-Butylacrylat/t-Butylacrylat/Methylmethacrylat/Hydroxyethylmethacrylat.

Die Verbindungen (A) können erfindungsgemäß durch Copolymerisation der Monomeren entsprechend (a) mit den denjenigen entsprechend (b) hergestellt werden. Die 1,3-Dioxolan-2-Gruppen tragenden Monomeren (a) vorzugsweise diejenigen der Formel (I), können dabei durch Anlagerung von CO₂ and die entsprechenden Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure etc., erhalten werden. Derartige Verfahren sind beispielsweise in der PCT(WO)-Patentanmeldung 84/03 701 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 35 29 263 und 36 00 602 beschrieben. Auf deren Offenbarung, einschließlich der bevorzugten Ausführungsformen, wird hier Bezug genommen.

Die Copolymerisation erfolgt dabei in bekannter Weise vorzugsweise nach dem Radikalkettenmechanismus und nach den üblichen Methoden der Substanz-, Lösungs-, Fällungs-, Dispersions-, Emulsions- oder Perlpolymerisation. Bevorzugt sind die Substanz-, Lösungs- oder Emulsionspolymerisation. Zur Auslösung der Polymerisation werden übliche radikalbildende Initiatoren verwendet. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide und Peroxide, wie Di-tert. Butylperoxid, Caproylperoxid, Lauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, p-Methanhydroperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Bernsteinsäureperoxid, ferner unter Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende aliphatische Azoverbindungen, wie 2,2-Azo-bis-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azo-bis-isobutyronitril und analoge Azonitrile. Die Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmenge, verwendet. Die optimale Menge und der optimal wirksame Initiator lassen sich durch Versuche leicht ermitteln.

Der Initiator kann zusammen mit den Monomeren allmählich zudosiert werden. Ein Teil des Initiators kann beispielsweise im Falle der Substanzpolymerisation auch teilweise zu den vorgelegten Substanzen

gegeben werden.

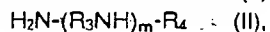
In gewissen Fällen kann es wünschenswert sein, der Polymerisationsmischung auch andere, die Kettenlänge modifizierende Mittel (Regler) zuzugeben, wie Mercaptane, dimerisiertes α -Methylstyrol und ähnliche. Von diesen Verbindungen werden im allgemeinen 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmenge der Monomeren, verwendet.

Wird in Lösung polymerisiert, so kommen hierfür die üblichen, unter den Polymerisationsbedingungen inerten organischen Lösemittel in Betracht, wie beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, wie Diethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie beispielsweise Methyl-ethylketon, Aceton, Cyclohexanon etc., Ester wie Butylacetat, Ethylglykolacetat, Methylglykolacetat, Methoxypropylacetat, ein- und mehrwertige Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, sek. Butanol, tert. Butanol, Diacetonalkohol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykol-monobutylether, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Propylenglykol-monomethylether, Dipropylenglykol-monomethylether, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Xylol und Toluol. Die Lösemittel können dabei einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die Copolymerisation kann im weiten Temperaturbereich von etwa 20 bis 250°C, vorzugsweise 60 bis 180°C bei Reaktionszeiten von 4 bis 16 Stunden, vorzugsweise bis 10 Stunden durchgeführt werden. Üblicherweise wird dabei Normaldruck angewandt, jedoch können in manchen Fällen höhere Drücke von Vorteil sein.

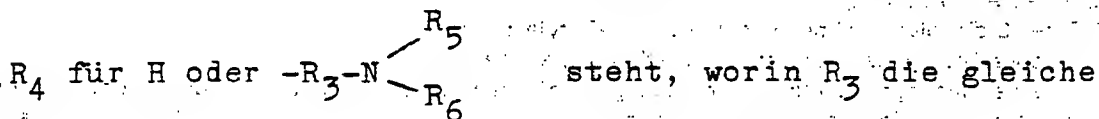
Die Herstellung der Komponente (A) kann auch in der Weise erfolgen, das geeignete Oligomere oder Polymere, die eine genügende Zahl von statistisch verteilten Glycidyl(Epoxid)gruppen aufweisen, beispielsweise glycidylmethacrylathaltige Polymerisate, die - wie oben beschrieben - durch Copolymerisation hergestellt werden, in Gegenwart eines Katalysators in bekannter Weise mit CO_2 umgesetzt worden (vgl. die oben genannten Literaturstellen). Dabei werden alle oder nur ein Teil der Glycidyl(Epoxid)gruppen in 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen umgewandelt.

Als Verbindung (B) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte kommen Polyamine in Frage; die vorzugsweise eine primäre Aminogruppe oder zwei primäre Aminogruppen enthalten, beispielsweise solche der Formel (II)

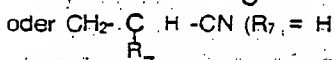
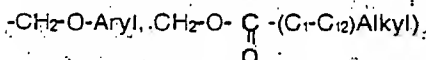
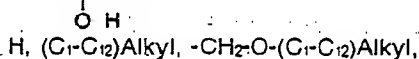
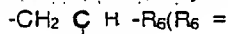


in der

m Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, ist; R_3 einen zweiwertigen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, oder einen Cycloalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, oder einen Aralkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen, darstellt und



Bedeutung, wie vorstehend hat und R_5 , R_6 entweder unabhängig voneinander, für H, (C₁-C₂₂)Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₆)Alkyl, Hydroxy(C₁-C₁₆)Alkyl, vorzugsweise



oder (C₁-C₆)Alkyl) stehen oder

R_5 und R_6 Teil eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen aliphatischen Ringes sind, mit der Maßgabe, daß bei m gleich Null R_4 nicht gleich H ist.

Beispiele für Polyamine der Formel (II) sind: Ethylendiamin, Propylendiamin, 2-Methylpentamethylen-diamin, Hexamethylen-diamin, Octamethylen-diamin, Triacetondiamin, Dioxadecandiamin, Dioxadodecandiamin und höhere Homologe, cycloaliphatische Diamine wie 1,4-Cyclohexandiamin; 4,4-Methylen-bis-cyclohe-

xylamin, 4,4-Iso-propylen-bis-cyclohexylamin, Isophorondiamin, m-Xylylendiamin, N-Methylethylendiamin, Hydroxyethylaminoethylamin, -propylamin, N-Aminoethylpiperazin, N,N-Dimethylethylendiamin, -propylendiamin, N,N-Dihydroxyethylethylendiamin und ähnliche. Weiterhin Umsetzungsprodukte von Diaminen wie z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, m-Xylylendiamin mit enständigen Epoxiden, wie z. B. Propylenoxid, Hexenoxid oder mit Glycidylethern wie Phenylglycidylether, Ethylhexylglycidylether, Butylglycidylether oder mit Glycidylestern wie "Cardura E", oder mit ungesättigten Verbindungen wie Acrylnitril, Methacrylnitril. Die Umsetzung hat dabei so zu erfolgen, daß nur eine der vorhandenen zwei primären Aminogruppen alkyliert, d.h. den genannten Epoxiden oder ungesättigten Verbindungen umgesetzt wird. Zu diesem Zwecke wird die entsprechende Polyaminoverbindung im Überschuß eingesetzt. Selbstverständlich können auch Mischungen der Amine Verwendung finden.

Das molare Verhältnis der Komponenten (A) und (B) zueinander kann in einem breiten Bereich variiert werden. Besitzt die Komponente (B) pro Molekül eine primäre Aminogruppe, so kann das Verhältnis von Carbonatgruppen der Komponente (A) zu primären Aminogruppen der Komponente (B) 0,5/1 bis 1/0,5, insbesondere 0,8/1 bis 1/0,8 betragen. Besitzt die Komponente (B) pro Molekül zwei primäre Aminogruppen, so wird man die Komponente (B) im Überschuß einsetzen, um eine Vernetzung zu vermeiden. Das Verhältnis von Komponente (A) zu Komponente (B) kann beispielsweise 1 : 10, insbesondere 1 : 3 betragen.

Die Reaktion zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte kann in Substanz oder in Gegenwart eines inerten, d. h. die Reaktion nicht störenden Lösungs- oder Verdünnungsmittels vorgenommen werden. Als inerte Lösungsmittel kommen grundsätzlich die gleichen in Betracht, die sich für die Lösungspolymerisation zur Herstellung der Komponente (A) eignen (siehe weiter oben), also beispielsweise Ether, wie z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylen glykoldimethylether, Alkohole, wie z.B. Ethanol, Butanol, Ethylenglykol; cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol; gut geeignet sind auch Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) wird zweckmäßig im Temperaturbereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 40 bis 120°C, insbesondere von 60 bis 120°C durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen aminogruppenhaltige Acrylatharze, deren Aminzahlen im allgemeinen zwischen 1 und 120, vorzugsweise 1 und 80 und insbesondere 2 und 50 liegen und deren Molekulargewicht \bar{M}_w zumeist 1.000 bis 50.000, vorzugsweise 3.000 und 30.000 beträgt, stellen wertvolle Bindemittel, insbesondere für Anstrichmittel und Lacke, speziell Elektrotacklacke dar, da sie nach Protonierung der basischen Gruppen mit organischen Säuren in wäßrigen Systemen verarbeitbar sind. Die erfindungsgemäßen Acrylatharze eignen sich aber auch als Bindemittel in konventionellen lösungsmittelhaltigen Lacksystemen. Sie können dabei, sofern sie die für die Vernetzung benötigten funktionellen Gruppen enthalten, als Alleinbindemittel verwendet werden (sog. selbstvernetzende Ein-Komponenten-Lacke).

Andererseits ist es aber auch möglich, dem erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukt aus den Komponenten (A) und (B) übliche Härter zuzusetzen wie sie für fremdvernetzende Zwei-Komponentenlacke verwendet werden.

Für kalthärtende Zwei-Komponentenlackssysteme kommen beispielsweise unverkappte Polyisocyanate in Frage, wie die aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen. Als geeignete Polyisocyanate seien hier genannt: aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate sowie die aus Polyolen und Diisocyanaten erhältlichen N=C=O-haltigen Präpolymeren, sowie Urethan- und/oder Biuret- und/oder isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate. Als bei Raumtemperatur wirksame Härterkomponente für diese aminogruppenhaltige Copolymerisate eignen sich aber auch epoxidgruppenhaltige Verbindungen, wie z. B. niedermolekulare Polyepoxide, epoxidgruppenhaltige Copolymerisate sowie Di- oder Polyglycidylether von aliphatischen oder aromatischen Alkoholen. Weiterhin sind hier als Härterkomponenten auch oligomere oder polymere Verbindungen zu nennen, welche mindestens zwei 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen pro Molekül enthalten; hierzu gehören beispielsweise die Verbindungen (A). Als bei Raumtemperatur härtende Verbindungen eignen sich vorliegend schließlich auch Verbindungen, die für eine Michael-Addition (oder nucleophile Addition) geeignete Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Acrylsäureester oder Amide von Polyolen oder Polyamiden sowie Acrylsäureester von Copolymerisaten oder von Polykondensaten, wie sie beispielsweise in den DE-Patentanmeldungen P 35 08 399.9 und P 35 41 140.6 beschrieben werden.

Für bei Raumtemperatur lagerstabile Lackssysteme werden bevorzugt teil- oder vollverkappte Polyisocyanate verwendet, wie sie durch Reaktion der zuvor genannten Polyisocyanate mit den hierfür bekannten Blockierungsmitteln (vgl. z. B. DE-Offenlegungsschrift 36 24 454) erhalten werden. Daneben eignen sich aber als Härter von lagerstabilen Lacksystemen auch β -Hydroxyester von mindestens bifunktionellen Polycarbonsäuren, Umsetzungsprodukte von Malonsäuredialkylestern mit Aldehyden und Ketonen, die unter Wasserabspaltung zu ungesättigten Dicarbonsäureestern reagieren (Knoevenagel'sche Synthese), Umeste-

runghärter sowie Michael-Additionsprodukte, beispielsweise wie sie in den DE-Offenlegungsschriften 33 15 469, 34 17 441 und 34 36 345 beschrieben sind, auf die hier Bezug genommen wird.

Nach der Applikation, die nach den üblichen Verfahren, wie Elektrotacklackierung, Spritzen, Tauchen undgl. erfolgen kann, wird der Überzug je nach Art der Härtungskomponente bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen durch übliche Verfahren gehärtet, wobei Temperaturen von 10 bis 220°C, vorzugsweise 20 bis 180°C verwendet werden.

Um wäßrige Zubereitungen zu erhalten, ist es vorteilhaft, die basischen Aminogruppen teilweise oder vollständig zu neutralisieren, um damit Überzugsmassen zu erhalten, die aus wäßriger Lösung bei einem Bad-pH zwischen etwa 3 und 9 elektrisch abgeschieden werden können. Die Neutralisation der basischen Gruppen wird im allgemeinen mit wasserlöslichen Säuren, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Phosphorsäure vorgenommen. Die Menge der Säure hängt im Einzelfall von den Eigenschaften des verwendeten Harzes ab und wird im allgemeinen nur so weit durchgeführt, daß das Harz solubilisiert oder dispergiert wird. Die elektrische Ablagerung der Lackteilchen erfolgt nach bekannten Verfahren, worauf hier Bezug genommen wird. Die Abscheidung kann auf allen elektrisch leitenden Substraten erfolgen, z. B. Metall, wie Stahl, Kupfer, Aluminium und dergleichen.

Wäßrige Zubereitungen, die einen besonders niedrigen Gehalt an flüchtigen, organischen Lösungsmitteln besitzen, erhält man beispielsweise durch Abdestillation der in den Bindemitteln von der Herstellung oder Lösung enthaltenen Lösungsmittel. Bevorzugt wird dieser Verfahrensschritt unter vermindertem Druck durchgeführt.

Den Lackzubereitungen können gegebenenfalls auch verschiedene Zusatzstoffe wie Lösungsmittel, Pigmente, Pigmentpasten, Antioxidantien, oberflächenaktive Mittel, Lösungsmittel, Verlauf- und Verdickungsmittel, Reaktionsverdünner, Katalysatoren etc. zugegeben werden. Diese Zusatzstoffe sind bekannt und werden üblicherweise in der Lackindustrie eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten (Bindemitteln) erhältlichen Härtungsprodukte zeichnen sich vor allem durch folgende Eigenschaften aus:

gute Lösemittelbeständigkeit; gute Witterungs- und Lichtstabilität (geringe Gelbungstendenz); gutes Haftvermögen auf Substraten; niedrige Härtungstemperaturen; gute mechanische Eigenschaften, wie hohe Werte für die (Pendel-)Härte auch schon nach kurzen Härtungszeiten.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Darin bedeuten T Gewichtsteile und J. Gewichtsprozent.

Beispiele

1) Herstellung des erfindungsgemäßen Umsetzungsproduktes

Beispiel I.1

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 150 Teile Diglykoldimethylether vorgelegt und auf 140°C erhitzt.

Binnen 6 Stunden wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch bestehend aus 169 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-)methylmethacrylat, 315 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 286 Teilen n-Butylmethacrylat, 172 Teilen Butylacrylat, 108 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 12 Teilen Di-t-butylperoxid und 10 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und mit 355 Teilen Diglykoldimethylether verdünnt. Binnen einer Stunde wurden anschließend bei 80°C 107 Teile 2-Hydroxyethyl-1,3-propandiamin zudosiert und bis zu einer Aminzahl von 33 nachgerührt. Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 70 %.

Beispiel I.2

Es wurde wie in Beispiel I.1 gearbeitet, jedoch mit der Änderung, daß als Amin 79 Teile N-Methylpropandiamin verwendet wurden und bis zu einer Aminzahl von 31 nachgerührt wurde. Es wurde eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 69 % erhalten.

Beispiel I.3

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 150 Teile Diglykoldimethylether vorgelegt und auf 155°C erhitzt.

5 Binnen 6 Stunden wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch bestehend aus 169 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methylethylmethacrylat, 315 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 256 Teilen n-Butylmethacrylat, 142 Teilen Butylacrylat, 108 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 60 Teilen Styrol, 12 Teilen Di-t-butylperoxid und 10 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und mit 350 Teilen Diglykoldimethylether verdünnt. Binnen einer weiteren Stunde wurden anschließend bei 80°C 107 Teile 2-Hydroxyethyl-1,3-propandiamin zudosiert und bis zu einer Aminzahl von 33 nachgerührt. Es wurde eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 70,5 % erhalten.

Beispiel I.4

15

Es wurde wie in Beispiel I.3 gearbeitet, jedoch mit der Änderung, daß als Amin 79 Teile N-Methylpropandiamin verwendet wurden und bis zu einer Aminzahl von 31 nachgerührt wurde. Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 69 %.

20

Beispiel I.5

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 150 Teile Diglykoldimethylether und 2 Teile Di-t-butylperoxid vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt. Binnen 25 6 Stunden wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch bestehend aus 149 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methylethylmethacrylat, 315 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 296 Teilen n-Butylmethacrylat, 182 Teilen Butylacrylat, 108 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 10 Teilen Di-t-butylperoxid und 12 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und mit 345 Teilen Diglykoldimethylether verdünnt. Binnen einer weiteren Stunde wurden anschließend bei 80°C 94 Teile 2-Hydroxyethyl-1,3-propandiamin zudosiert und bis zu einer Aminzahl von 29 nachgerührt. Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 70 %.

35

Beispiel I.6

Man arbeitete wie in Beispiel I.5 mit der Änderung, daß als Amin 70 Teile N-Methylpropandiamin verwendet wurden und bis zu einer Aminzahl von 28 nachgerührt wurde. Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 69 %.

40

Beispiel I.7 (selbstvernetzend)

222 Teile Isophorondiisocyanat und 0,5 Teile Zinkacetylacetonat wurden bei 50°C binnen 2 Stunden mit einer Lösung von 124 Teilen ε-Caprolactam in 150 Teilen Diglykoldimethylether versetzt. Danach wurde bei 45 gleicher Temperatur bis zu einem Isocyanatgehalt von 7,6 % nachgerührt.

Anschließend wurde bei gleicher Temperatur eine Harzlösung, hergestellt wie in Beispiel I.1 beschrieben und bestehend aus 300 Teilen Diglykoldimethylether, 186 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methylethylmethacrylat, 166 Teilen Butylacrylat, 190 Teilen Butylmethacrylat, 143 Teilen Hydroxyäthylmethacrylat, 8 Teilen Di-tert-butyl-perbenzoat und 6 Teilen Dodecylmercaptan, binnen 2 Stunden zudosiert und bis zu einem Gehalt an freiem Isocyanat von < 0,1% nachgerührt. Binnen einer weiteren 50 Stunde wurden dann 87 Teile N-Methyl 1,3-propandiamin zudosiert und bis zu einer Aminzahl von 35 nachgerührt. Man erhielt eine klare Lösung mit einem Feststoffgehalt von 72 %.

55

Beispiel I.8

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 100 Teile Xylol vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt. Binnen 6 Stunden wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch, bestehend aus 55 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-) methylmethacrylat, 200 Teilen Methylmethacrylat, 70 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 175 Teilen Styrol, 4 Teilen Di-t-butylperoxid und 5 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und mit 100 Teilen Xylol verdünnt. Binnen einer weiteren Stunde wurden anschließend bei 80°C 234 Teile Trimethylhexamethyldiamin zudosiert. Nach 3 Stunden Rühren bei 80°C wurde im Ölpumpenvakuum bei 120°C das Lösungsmittel und das überschüssige Amin abdestilliert. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus 100 Teilen n-Butylacetat aufgenommen. Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 72 % und einer Aminzahl von 25.

Beispiel I.9

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 100 Teile Diglykoldimethylether vorgelegt und auf Siedetemperatur erhitzt. Binnen 6 h wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch bestehend aus 166 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-)methylmethacrylat, 94,5 Teilen n-Butylmethacrylat, 89,5 Teilen Butylacrylat, 150 Teilen Styrol, 4 Teilen Di-t-butylperoxid und 5 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und mit 240 Teilen Diglykoldimethylether verdünnt. Binnen einer weiteren Stunde wurden anschließend bei 80°C 268 Teile Ethylendiamin zudosiert und 3 Stunden nachgerührt. Im Vakuum wurde anschließend das Lösungsmittel und das überschüssige Amin abdestilliert. Der Rückstand wurde in 400 Teilen Methoxypropanol aufgenommen.

Man erhielt eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 57 % und einer Aminzahl von 54.

Beispiel I.10

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestatteten Reaktionskolben wurden 240 Teile n-Butylglykol und 2 Teile Di-t-butylperoxid vorgelegt und auf 140° C erhitzt. Binnen 6 Stunden wurde bei gleicher Temperatur ein Gemisch bestehend aus 136 Teilen (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-)methylmethacrylat, 288 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 244 Teilen eines Methacrylsäureester eines Alkohols mit überwiegend 13 Kohlenstoffatomen, 139 Teilen Butylacrylat, 98 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 55 Teilen Styrol, 10 Teilen Di-t-butylperoxid und 12 Teilen Dodecylmercaptan zudosiert. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Verdünnen mit 440 Teilen Methoxypropanol wurden binnen einer weiteren Stunde anschließend bei 80° C 86 Teile 2-Hydroxyethyl-1,3-propandiamin zudosiert und bis zu einer Aminzahl von 28 nachgeführt. Es wurde eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 70,5 % erhalten.

Beispiel I.11

Es wurde wie in Beispiel I.10 gearbeitet, jedoch mit der Änderung, daß als Amin 64 Teile N-Methyl-1,3-propandiamin verwendet wurden. Es wurde eine klare Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 72 % und einer Aminzahl von 29 erhalten.

II) Herstellung des Härters

Beispiel II.1

666 Teile Isophorondiisocyanat, 0,7 Teile Zinkacetylacetonat und 486 Teile Diglykoldimethylether wurden in einer mit Rückflußkühler und Innenthermometer versehenen Rührapparatur auf 50°C erhitzt und portionsweise mit 127,3 Teilen Trimethylolpropan versetzt. Man ließ solange nachrühren, bis ein Isocyanat-

gehalt von 10,3 % erreicht war. Anschließend wurden bei 50°C 285 Teile ϵ -Caprolactam portionsweise zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanatgehaltes von 2 % wurden bei Raumtemperatur 56 Teile Dimethylaminoethanol zugetropft und anschließend bis zu einem Gehalt an freiem Isocyanat von < 0,2 % nachgerührt. Man erhielt eine klare farblose Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 70 %.

Beispiel II.2

Wie in Beispiel II.1 beschrieben, wurde eine Härterkomponente bestehend aus 666 Teilen Isophorondiisocyanat, 127,3 Teilen Trimethylolpropan, 493 Teilen Diglykoldimethylether und 356 Teilen ϵ -Caprolactam hergestellt. Der Härter hatte einen Feststoffgehalt von 70 %.

III Anwendungstechnische Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift des Elektrotauchlackes.

Das aminogruppenhaltige Copolymerisat wurde mit dem Härter und Dibutylzinndilaurat als Katalysator gemischt. Unter intensivem Rühren wurde anschließend mit Ameisensäure neutralisiert und langsam mit entionisiertem Wasser verdünnt. Der so erhaltene wäßrige Klarlack wurde nach einem Tag Rühren bei 25°C abgeschieden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Tauchlack Nr.	1	2	3	4
Copolymerisat I.1	300	--	--	--
" I.2	--	150	--	--
" I.10	--	--	180	--
" I.11	--	--	--	210
Härter II.1	125	--	--	92
" II.2	--	64	75	--
Dibutylzinndilaurat	10,5	5,1	6,3	7,6
Ameisensäure (10 %)	68	31	37	49
entionisiertes Wasser	1700	810	1130	1240
Festkörper [Gew.-%]	ca. 15	ca. 16	ca. 14	ca. 15
MEQ-Wert	ca. 50	ca. 45	ca. 45	ca. 50
pH-Wert	5,8	6,0	6,1	6,0
Badleitfähigkeit [μscm^{-1}]	1430	1140	1700	1620
Abscheidespannung [V]	100	100	150	150
Einbrennbeding. ($^{\circ}\text{C}/[\text{min}]$)	170/20	180/15	160/30	170/30
Filmstärke [μm]	12	15	14	17

Es entstanden in allen Fällen glatte Filme mit einwandfreien Oberflächen, die keine Vergilbungen aufwiesen

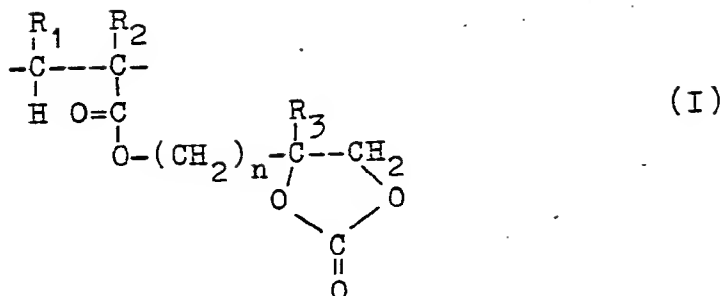
50 Ansprüche

1. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte aus

Verbindungen (A), die in statistischer Verteilung 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragende Struktureinheiten (a) enthalten und

55 Verbindungen (B), die mindestens eine primäre aliphatische oder cycloaliphatische Aminogruppe und zusätzlich mindestens eine weitere basische Aminogruppe enthalten.

2. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen enthaltenden Struktureinheiten (a) um solche der allgemeinen Formel (I)



handelt, in der n für eine Zahl von 1 bis 6, R₁ für H, Alkyl oder COOR" (R" = Alkyl) stehen und R₂ unabhängig davon H oder Alkyl bedeutet und R₃ H, Methyl oder Ethyl darstellt.

3. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) zusätzlich zu den die 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragenden Struktureinheiten (a) noch Struktureinheiten (b) inhalten, die sich ableiten von mindestens einem der Monomeren aus der Gruppe (b₁) Olefine, (b₂) vinylaromatische Monomere, (b₃) hydroxyl-oder glycidylgruppenhaltige Ester von ungesättigten Mono-oder Dicarbonsäuren, (b₄) Ester, Amide, Nitrile von ungesättigten Mono-oder Dicarbonsäuren, (b₅) polymerisierbare Ester von gesättigten Monocarbonsäuren, (b₆) Vinylether, (b₇) Monomere mit verkappten Isocyanatgruppen.

4. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei (b₂) um Styrol, bei (b₃) um Hydroxyethyl(meth)methylacrylat, bei (b₄) um Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, bei (b₅) um Vinylacetat oder den Vinylester der Versätsäure, und bei (b₇) um Vinylurethane handelt.

5. Nichtverzweigte Umsetzungsprodukte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen (A) um folgende Copolymere handelt:

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat/Styrol;

4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)-acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)-acrylat;

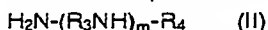
4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)-acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)-acrylat/Styrol;

(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmaleat/2-Hydroxy-ethyl(meth)-acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)-acrylat:

6. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) aus 5 bis 80 Gew.-% an Struktureinheiten (a) und 95 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), an Struktureinheiten (b) besteht.

7. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) zusätzlich noch Struktureinheiten (c) enthalten, die verkappte Isocyanatgruppen tragen.

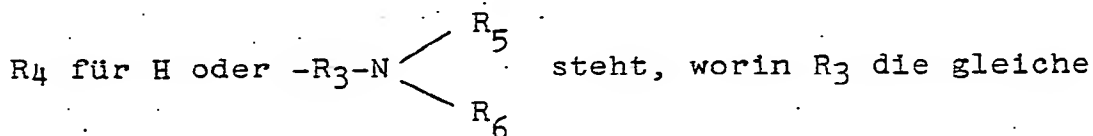
8. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei den Verbindungen (B) um solche der allgemeinen Formel (II)



handelt, in der

m und n gleich Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

R₃ einen zweiwertigen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen darstellt und



Bedeutung hat wie vorstehend und

R_5 , R_6 entweder unabhängig voneinander für H, (C_1-C_{20}) Alkyl, Hydroxy (C_1-C_{16}) alkyl, vorzugsweise $-CH_2-$

$\begin{array}{c} C \\ | \\ O \end{array} H - R_6 (R_6 = H, (C_1-C_{12})Alkyl,$

$\begin{array}{c} C \\ | \\ O \end{array} H$

5 $-CH_2-O-(C_{1-12})Alkyl,$

$-CH_2-O-Aryl, CH_2-O-\begin{array}{c} C \\ || \\ O \end{array}-(C_{1-12})Alkyl)$

oder $CH_2-\begin{array}{c} C \\ | \\ R_7 \end{array} H-CN (R_7 = H, (C_1-C_6)Alkyl)$ stehen oder

10

R_5 und R_6 Teil eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen aliphatischen Ringes sind, mit der Maßgabe, daß bei m gleich Null R_4 nicht gleich H ist.

9. Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß m in der Formel (II) gleich Null ist, R_3 einen Alkylrest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet und R_5/R_6 jeweils für H stehen.

15

10. Verwendung der nichtvernetzten Umsetzungsprodukte gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, gegebenenfalls mit zusätzlichen Härtern, als Bestandteil in Lacken.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lacken um Elektrotauchlacke handelt.

20

12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lacken um bei Raumtemperatur härtende 2-Komponenten-Lacke handelt.

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: ES

25

1. Verfahren zur Herstellung von nichtvernetzten, aminogruppenhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen (A), die in statistischer Verteilung 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragende Struktureinheiten (a) enthalten, mit Verbindungen (B), die mindestens eine primäre aliphatische oder cycloaliphatische Aminogruppe und zusätzlich mindestens eine weitere basische Aminogruppe enthalten, umsetzt.

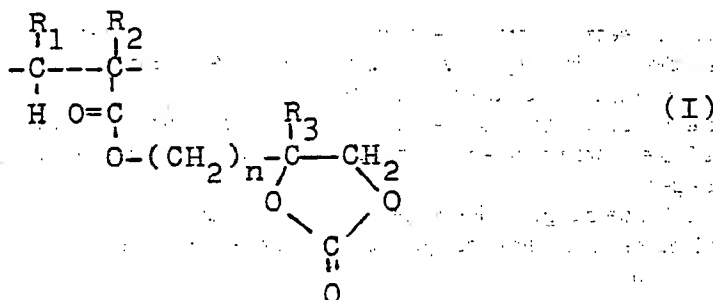
30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels erfolgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Temperaturbereich von 0 bis 150°C durchgeführt wird.

35

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen enthaltenden Struktureinheiten (a) um solche der allgemeinen Formel (I) handelt,



45

handelt, in der n für eine Zahl von 1 bis 6, R_1 für H, Alkyl oder $COOR^*$ ($R^* = Alkyl$), stehen, und R_2 unabhängig davon H oder Alkyl bedeutet und R_3 H, Methyl oder Ethyl darstellt.

50

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) zusätzlich zu den die 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppen tragenden Struktureinheiten (a) noch Struktureinheiten (b) enthalten, die sich ableiten von mindestens einem der Monomeren aus der Gruppe (b₁) Olefine, (b₂) vinylaromatische Monomere, (b₃) hydroxyl- oder glycidylgruppenhaltige Ester von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, (b₄) Ester, Amide, Nitrile von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, (b₅) polymerisierbare Ester von gesättigten Monocarbonsäuren, (b₆) Vinylether, (b₇) Monomere mit verkappten Isocyanatgruppen.

55

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei (b₂) um Styrol, bei (b₃) um Hydroxyethyl(meth)methylacrylat, bei (b₄) um Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, bei (b₅) um Vinylacetat oder den Vinylester der Versätsäure, und bei (b₇) um Vinylurethane handelt.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen (A) um folgende Copolymere handelt:

2-(Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;

2-(Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl(meth)acrylat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat/Styrol;

4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat;

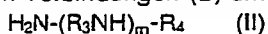
4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylitaconat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat/Styrol;

4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmaleat/2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat/Butyl(meth)acrylat/Ethylhexyl(meth)acrylat.

8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) aus 5 bis 80 Gew.-% an Struktureinheiten (a) und 95 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf (A), an Struktureinheiten (b) besteht.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (A) zusätzlich noch Struktureinheiten (c) enthalten, die verkappte Isocyanatgruppen tragen.

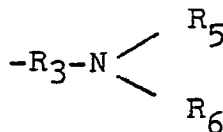
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen (B) um solche der allgemeinen Formel (II)



handelt, in der

m und n gleich Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

R₃ einen zweiwertigen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen darstellt und R₄ für H oder



steht, worin R₃ die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend und

R₅, R₆ entweder unabhängig voneinander für H, (C₁-C₂₀)Alkyl, Hydroxy(C₁-C₁₆)alkyl, vorzugsweise

-CH₂-C(=O)-H-R₆ (R₆ = H, (C₁-C₁₂)Alkyl,

-CH₂-O-(C₁-₁₂)Alkyl,

-CH₂-O-Aryl, CH₂-O-C(=O)-(C₁-₁₂)Alkyl)

oder CH₂-C(=O)-H-CN (R₇ = H, (C₁-C₆)Alkyl) stehen oder

R₅ und R₆ Teil eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen aliphatischen Ringes sind, mit der Maßgabe, daß bei m gleich Null R₄ nicht gleich H ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß m in der Formel (II) gleich Null ist, R₃ einen Alkylrest mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet und R₅/R₆ jeweils für H stehen.

12. Verwendung der nichtvernetzten Umsetzungsprodukte, erhalten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, gegebenenfalls mit zusätzlichen Härtern, als Bestandteil in Lacken.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lacken um Elektrotauchlacke handelt.

Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lacken um bei Raumtemperatur härtende 2-Komponenten-Lacke handelt.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 274 721
A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87118922.1

(51) Int. Cl.⁵ C08F 8/32 , C09D 3/727

(22) Anmeldetag: 21.12.87

(30) Priorität: 24.12.86 DE 3644373

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.88 Patentblatt 88/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 07.03.90 Patentblatt 90/10

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Brindöpke, Gerhard, Dr.
Loreleistraße 18
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
Erfinder: Hönel, Michael, Dr.
Wallstraße 24
D-6500 Mainz(DE)

(54) Aminogruppenhaltige Polymerisate, ihre Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Nichtvernetzte Umsetzungsprodukte aus
Verbindungen (A), die in statistischer Verteilung 1,3-
Dioxolan-2-on-Gruppen tragende Struktureinheiten
enthalten und

Verbindungen (B), die mindestens eine primäre ali-
phatische oder cycloaliphatische Aminogruppe und
zusätzlich mindestens eine weitere basische Amino-
gruppe enthalten.

Diese Umsetzungsprodukte eignen sich, gege-
benenfalls zusammen mit üblichen Härtern, insbe-
sondere als Bindemittel für Lacke, vor allem Elektro-
tauchlacke.

EP 0 274 721 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 8922

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 158 881 (HOECHST) * Ansprüche * ---	1-12, 1-14	C 08 F 8/32 C 09 D 3/727
A	DE-A-1 595 501 (DE SOTO) * Ansprüche * -----	1-12, 1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-12-1989	Prüfer MERGONI M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P/9403)